

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DE 198 04 587 A 1

①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 04 587 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 53/86**  
B 01 D 53/94  
B 01 J 23/38  
// B 01 D 131:00,  
135:00, B 01 J 23/40,  
23/58

②① Aktenzeichen: 198 04 587.5  
②② Anmeldetag: 5. 2. 98  
②③ Offenlegungstag: 6. 8. 98

③⑩ Unionspriorität:  
9-48620 05. 02. 97 JP  
⑦① Anmelder:  
Toyota Jidosha K.K., Toyota, Aichi, JP;  
Wakabayashi, Katsuhiko, Fukuoka, JP  
⑦④ Vertreter:  
Kuhnen, Wacker & Partner, Patent- und  
Rechtsanwälte, 85354 Freising

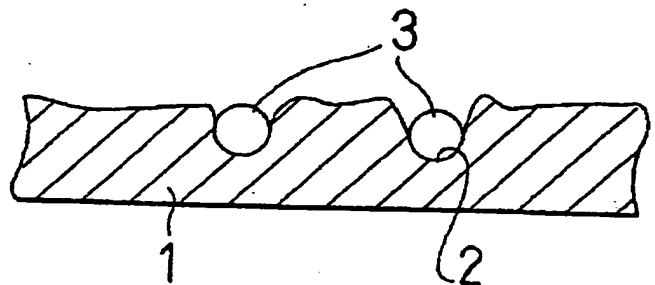
⑦② Erfinder:  
Takeshima, Shinichi, Susono, Shizuoka, JP; Tanaka,  
Toshiaki, Numazu, Shizuoka, JP; Yamashita,  
Tetsuya, Susono, Shizuoka, JP; Iguchi, Satoshi,  
Mishima, Shizuoka, JP; Wakabayashi, Katsuhiko,  
Fukuoka, JP; Kishida, Masahiro, Fukuoka, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Katalysator zur Abgasreinigung und Verfahren zu dessen Herstellung**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Abgasreinigung, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen 3, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung aufgebaut sind, auf einem Träger 1 getragen werden. Die katalytisch aktivierenden Teilchen 3, welche auf dem Träger 1 getragen und zur Außenseite des Trägers 1 hin freiliegen, sind zu 20 bis 90% ihrer gesamten Oberfläche mit dem Träger 1 beschichtet. Es wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators zur Abgasreinigung offenbart.



DE 198 04 587 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen und insbesondere einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen, welche von einer Verbrennungsmaschine für ein Fahrzeug abgegeben werden.

Ein solcher wie nach dem Stand der Technik bekannter Katalysator zur Abgasreinigung, ist derart aufgebaut, daß ein Träger wie Aluminiumoxid ein katalytisches Element wie Platin, Palladium oder Rhodium trägt. Dieser Katalysator zur Abgasreinigung weist eine hohe Reinigungsfähigkeit auf, da seine katalytischen Teilchen einen vorherbestimmten Teilchendurchmesser beibehalten und bis zu einem gewissen Grad homogen dispergiert sind. Dieser Katalysator zur Abgasreinigung wird jedoch in einer Umgebung einer heißen Atmosphäre verwendet, welche eine Temperatur von bis zu mehreren hundert Grad Celsius besitzt. Außerdem wurde in den letzten Jahren ein Motor für eine magere Verbrennungsführung bei einem hohen Luft/Kraftstoff-Verhältnis entwickelt, so daß der Katalysator zur Abgasreinigung einer Umgebung mit hoher Sauerstoffkonzentration ausgesetzt wird. Als Folge davon findet eine allmählich fortschreitende Sinterung der katalytischen Teilchen statt, was den Nachteil mit sich bringt, daß sich der Katalysator deutlich verschlechtert.

Im Stand der Technik wurden eine Vielzahl an Verfahren untersucht, um die Agglomeration der katalytischen Teilchen zu verhindern, einschließlich dem in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 186347/1991 (JP-A-3-186347) offenbarten Katalysator, welcher hergestellt wird, indem Magnesium dispergiert und an die katalytisch aktivierenden Teilchen von Platin oder Palladium gehaftet wird. Man stellte sich bei diesem Katalysator vor, daß die katalytisch aktivierenden Teilchen von Palladium oder dergleichen durch ein Verfestigen von Magnesium darauf an einer Agglomeration gehindert werden.

In dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 131830/1996 (JP-A-8-131830) wird andererseits ein Katalysator zur Abgasreinigung offenbart, welcher aus Platin und Aluminiumoxid, welches ersteres trägt, aufgebaut ist und in seiner Gesamtheit mit Cerdioxid ( $\text{CeO}_2$ ) beschichtet ist. Bei dem offenbarten Katalysator wird die Oxidation von Platin und dessen Migration in die Gasphase durch die Sauerstoff-okkludierende Wirkung von Cerdioxid verhindert, so daß das Sintern von Platin verhindert wird.

Darüber hinaus wird in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343) ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators offenbart, wobei Metallalkoxide allmählich in Gegenwart von Wasser zu einer Dispersion von superfeinen Teilchen mit einer katalytischen Aktivität aufgelöst werden, um eine Hydrolyse des Metallalkoxides zu bewirken, wodurch ein kolloidales Metalloxid hergestellt wird. Ein Beispiel für diesen Katalysator ist Silikagel von ungefähr 20 bis 40 nm (Nanometer), welches Platin- oder Rhodiumteilchen von 4 nm trägt.

Beim Sintern der Edelmetallteilchen, welche als die katalytischen Teilchen verwendet werden, wird hierbei unterschieden zwischen dem Sintern, welches durch eine Teilchenmigration (Teilchenwanderung) bei einer relativ niedrigen Temperatur bewirkt wird, und dem Sintern, welches durch eine atomare Migration bei einer relativ hohen Temperatur bewirkt wird. Die Erfindung, wie sie in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 186347/1991 (JP-A-3-186347) offenbart ist, beabsichtigt jedoch eine Verhinderung der Agglomeration der katalytisch aktivierenden Teilchen durch die feste Lösung von Magnesium, besitzt jedoch keine Wirkungsweise zur Verhinderung oder Inhibierung der Teilchenmigration selbst. Als Folge davon kann das Sintern nicht immer zufriedenstellend verhindert werden, so daß die katalytische Aktivierung mit der Zeit dazu neigt, geringer zu werden.

Andererseits ist der Katalysator, wie er in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 131830/1996 (JP-A-8-131830) offenbart ist, dazu gedacht, durch die Sauerstoff-okkludierende Wirkung von Cerdioxid die Spitzenkonzentration von Sauerstoff zu erniedrigen, um dadurch eine Migration von  $\text{PtO}_2$  in die Gasphase zu verhindern. Jedoch ist die Teilchenmigration, wie sie bei einer niedrigeren Temperatur stattfinden würde, schwierig zu verhindern. Nach alledem besteht das Problem, daß die Aktivität durch das Sintern der katalytischen Teilchen von Platin oder dergleichen allmählich verringert wird.

In dem Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, welches in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343) offenbart ist, wird darüber hinaus der Träger ausgebildet, nachdem die superfeinen Teilchen mit der katalytischen Aktivität gebildet wurden. Es ist jedoch schwierig, Metalloxidteilchen mit gleichen Teilchendurchmessern herzustellen, da das Metallalkoxid für das Trägermaterial in der Dispersion dieser superfeinen Teilchen aufgelöst wird. Darüber hinaus macht es die resultierende Struktur, in welcher die katalytisch aktiven superfeinen Teilchen auf den Oberflächen der Metalloxidteilchen haften, schwierig, eine Wirkungsweise zur Verhinderung oder Inhibierung der Migration der katalytischen Teilchen zu ergeben. Somit ist es in dem durch dieses Verfahren hergestellten Katalysator daher trotzdem schwierig, die Sinterung der katalytischen Teilchen auf drastische Weise zu inhibieren und läßt Raum für Verbesserungen.

Die Erfindung wurde vollbracht, um die zuvor erwähnten technischen Probleme nach dem Stand der Technik zu lösen, und sie besitzt die hauptsächliche Aufgabe, einen Katalysator zur Abgasreinigung, welcher eine ausgezeichnete Beständigkeit besitzt und durch eine Steuerung des Teilchendurchmessers der Teilchen des katalytischen Elements und der Art und Weise, wie sie getragen werden, hinsichtlich der Wirksamkeit des Tragens verbessert ist, und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators zur Verfügung zu stellen.

Um die oben spezifizierte Aufgabe der Erfindung zu lösen, wird ein Katalysator zur Abgasreinigung zur Verfügung gestellt, bei welchem katalytisch aktivierende Teilchen, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung bestehen, auf einem Träger getragen werden, wobei die katalytisch aktivierenden Teilchen, in dem Zustand in dem sie auf dem Träger getragen werden und zur Außenseite des Trägers hin frei liegen, zu 20 bis 90% ihrer Gesamtoberfläche mit dem Träger beschichtet sind. Hierbei kann das Ausmaß der Exposition der katalytisch aktivierenden Teilchen zum Beispiel durch Messen des Teilchendurchmessers aus einer Dunkelfeldabbildung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) bestimmt werden. Demgegenüber werden durch die chemische Adsorption von Kohlenmonoxidgas die Kohlenmonoxidemoleküle durch die Oberflächen der katalytisch aktivierenden Teilchen adsorbiert. Aus dieser Adsorption wird die Oberfläche (oder Atomzahl) der freiliegenden katalytisch aktivierenden Teilchen bestimmt, um den Teilchendurchmesser der katalytisch aktivierenden Teilchen zu bestimmen. Somit kann das Ausmaß der Exposition durch das Verhältnis dieser Teilchendurchmesser auf die nachfolgende Weise ausgedrückt werden:

Ausmaß der Exposition =  $\frac{\text{Teilchendurchmesser aus TEM - Beobachtung}}{\text{Teilchendurchmesser aus CO - Adsorption}}$

In dem Katalysator der Erfindung sind daher die katalytisch aktivierenden Teilchen tief im Träger eingebettet, und werden durch den Träger an jeglicher Migration gehindert, so daß das Sintern und die entsprechende Verringerung der katalytischen Aktivität verhindert werden. Das heißt, die Beständigkeit wird verbessert.

Darüber hinaus können in der Erfindung die zuvor erwähnten katalytisch aktivierenden Teilchen hergestellt werden, indem ein zweites Metallteilchen mit einer katalytischen Aktivität auf der Oberfläche eines ersten Metallteilchens mit einer katalytischen Aktivität befestigt wird.

Zusätzlich zu dem Verhalten, welches ähnlich dem zuvor erwähnten ist, weisen die zweiten Metallteilchen bei diesem Aufbau, bei dem sie auf den ersten Metallteilchen befestigt sind, eine hohe katalytische Aktivität auf, so daß der Katalysator auch bei einer geringen Menge der zweiten Metallteilchen insgesamt eine ausgezeichnete Aktivität besitzen kann. Das heißt, es ist möglich, die Menge des zu verwendenden katalytischen Elements zu verringern.

Darüber hinaus kann in der Erfindung das erste Metallteilchen aus Platin hergestellt sein, und das zweite Metallteilchen kann aus Rhodium hergestellt sein. Alternativ dazu kann das zweite Metallteilchen aus Rhodium hergestellt sein, und der Träger kann aus Aluminiumoxid hergestellt sein.

Mit diesem Aufbau kann die Reaktion zwischen dem Rhodium und dem Träger verhindert werden, um das Rhodium im Zustand eines Teilchens zu behalten, um die Wirksamkeit des Trägers zu verbessern. Mit anderen Worten, es kann die Menge an verwendetem Rhodium verringert werden, um die Kosten zu verringern, ohne daß dabei die katalytische Aktivität verschlechtert wird.

In der Erfindung kann andererseits eine Struktur hergestellt werden, in welcher ein reaktionshemmendes Mittel zur Hemmung der Reaktion zwischen dem zuvor erwähnten Träger und den katalytisch aktivierenden Teilchen an die Oberfläche des Trägers gehaftet wird.

Mit diesem Aufbau kann die Reaktion zwischen den katalytisch aktivierenden Teilchen und dem Träger verhindert werden, um eine hohe katalytische Aktivität der katalytisch aktivierenden Teilchen beizubehalten, um damit die Beständigkeit des gesamten Katalysators zu verbessern.

Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung zur Verfügung gestellt, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung aufgebaut sind, auf einem Träger getragen werden, wobei das Verfahren folgendes umfaßt einen ersten Schritt des Auftragens der katalytisch aktivierenden Teilchen auf den Träger; und einen zweiten Schritt des Haftens eines Materials, welches mit dem Material des Trägers identisch oder davon verschieden ist, in einem ein- oder mehrlagigen dünnen Film an die Oberfläche des Trägers, welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen trägt.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung können die katalytisch aktivierenden Teilchen so mit dem im zweiten Schritt neu angehafteten Material bedeckt werden, daß das Ausmaß ihrer Exposition (oder das Ausmaß der Beschichtung) einen vorherbestimmten Wert besitzen kann. Als Folge davon kann die Migration der katalytisch aktivierenden Teilchen gehemmt oder verhindert werden, um eine Verschlechterung der Beständigkeit zu verhindern, wie sie ansonsten durch das Sintern verursacht werden würde.

Gemäß der Erfindung wird ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung zur Verfügung gestellt, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung aufgebaut sind, auf einen Träger aufgebracht werden, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: ein Schritt des Abscheidens/Agglomerierens der katalytisch aktivierenden Teilchen zu einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser; und einen Schritt des Ausbildens des Trägers um die katalytisch aktivierenden Teilchen herum.

Gemäß diesem Verfahren können daher die katalytisch aktivierenden Teilchen so in den Träger eingelagert werden, daß ihr Ausmaß der Exposition (oder Ausmaß der Beschichtung) einen vorherbestimmten Wert einnehmen kann. Als Folge davon kann die Migration der katalytisch aktivierenden Teilchen gehemmt oder verhindert werden, um die Verschlechterung der Beständigkeit aufgrund des Sinterns zu verhindern.

Gemäß der Erfindung wird noch ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung aufgebaut sind, auf einem Träger getragen werden, zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: einen Schritt des Ausbildens einer Mizelle, welche die katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, durch Rühren/Mischen einer Mikroemulsion, welche die zu einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser hergestellten katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, mit einem oberflächenaktiven Mittel, welches das Trägerelement enthält; und einen Schritt des Ausbildens des Trägers, um die katalytisch aktivierenden Teilchen in der Mizelle einzuschließen.

Gemäß diesem Verfahren findet daher die Hydrolyse des Trägerelements an der Grenzfläche der Mikroemulsion statt, welche die katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, so daß der Träger auf eine Weise ausgebildet wird, daß er die katalytisch aktivierenden Teilchen umschließt und bezüglich der katalytisch aktivierenden Teilchen in einem hohen Maße wächst. Als Folge davon ergibt der Katalysator, wie er nach dem Verfahren der Erfindung hergestellt wurde, eine Struktur, in welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen im Träger eingebettet sind, so daß sie ein vorherbestimmtes Ausmaß der Exposition (oder Ausmaß der Beschichtung) besitzen, so daß die Teilchenmigration gehemmt werden kann, um einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, welcher keinem Sintern unterliegt.

Gemäß der Erfindung wird noch ein weiteres Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen, welche aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung aufgebaut sind, auf einem Träger getragen werden, zur Verfügung gestellt, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt: einen Schritt des Abscheidens/Agglomerierens der katalytisch aktivierenden Teilchen, welche aus mindestens zwei Elementen einschließlich Platin, Rhodium und Palladium oder Verbindungen der entsprechenden Elemente aufgebaut sind, bis zu einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser; und einen Schritt des Ausbildens des Trägers um die katalytisch aktivie-

renden Teilchen herum.

Gemäß diesem Verfahren kann daher der Katalysator eine Struktur ergeben, in welcher andere katalytisch aktivierende Teilchen auf den katalytisch aktivierenden Teilchen der einen Art haften, um die Reaktion zwischen den anderen katalytisch aktivierenden Teilchen und dem Träger zu verhindern, so daß der hergestellte Katalysator eine in einem hohen Zustand gleichbleibende Aktivität besitzen kann.

Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aufgrund der Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie anhand der Zeichnungen.

Es zeigt:

Fig. 1A ein Diagramm, welches schematisch eine Form der Erfindung aufzeigt, in welcher katalytisch aktivierende Teilchen in einem Katalysator getragen werden;

Fig. 1B ein Diagramm, welches schematisch eine Form nach dem Stand der Technik aufzeigt, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen in einem Katalysator getragen werden;

Fig. 2 ein Diagramm, in welchem die gemessenen Ergebnisse des Verhältnisses zwischen der prozentualen Beschichtung von Pt-Teilchen mit einem Träger im Katalysator der Erfindung gegenüber einem mittleren Teilchendurchmesser der Pt-Teilchen nach dem Erwärmen aufgetragen ist;

Fig. 3 ein Diagramm, in welchem die gemessenen Ergebnisse des Verhältnisses zwischen einer prozentualen Beschichtung von katalytischem Metall mit einem Träger im Katalysator der Erfindung gegenüber einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an Stickoxiden aufgetragen ist;

Fig. 4 ein Diagramm, welches schematisch eine Struktur aufzeigt, in welcher gemäß der Erfindung Rh-Teilchen auf einem Pt-Teilchen getragen werden;

Fig. 5 ein Diagramm, in welchem schematisch eine Struktur aufgezeigt wird, in welcher gemäß der Erfindung eine Bariumcarbonatschicht um ein Pd-Teilchen herum ausgebildet ist;

Fig. 6 ein Diagramm, in welchem ein Verhältnis zwischen einer Sedimentationszeit und einem Teilchendurchmesser eines katalytisch aktivierenden Teilchens gemäß einem Verfahren der Erfindung aufgetragen ist;

Fig. 7 ein Diagramm, welches schematisch eine Ausführungsform gemäß der Erfindung aufzeigt, in welcher eine  $ZrO_2$ -Schicht um ein Rh-Teilchen ausgebildet ist;

Fig. 8 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse von Änderungen des Durchmessers eines Pt-Teilchens in den Ausführungsformen 1 und 2 und dem Stand der Technik 1 aufzeigt;

Fig. 9 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung durch die Katalysatoren der Ausführungsformen 1 und 2 und dem Stand der Technik 1 aufzeigt;

Fig. 10 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung durch die Katalysatoren der Ausführungsformen 3 und 4, dem Stand der Technik 2 und 3 und den Vergleichen 1 und 2 aufzeigt;

Fig. 11 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an  $C_3H_6$  durch die Katalysatoren der Ausführungsform 7 und dem Stand der Technik 4 und 5 aufzeigt;

Fig. 12 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an  $C_3H_6$  durch die Katalysatoren der Ausführungsformen 7 und 8 und des Stands der Technik 4 und 6 aufzeigt; und

Fig. 13 ein Diagramm, welches tabellarisch die gemessenen Ergebnisse einer Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an Stickoxiden durch die Katalysatoren der Ausführungsformen 9 und 10 aufzeigt.

Die Erfindung wird nun ausführlicher beschrieben. In dem Katalysator zur Abgasreinigung der Erfindung werden die katalytisch aktivierenden Teilchen wie im Stand der Technik von einem Träger getragen, jedoch ist die Erfindung durch die Art und Weise des Tragens charakterisiert, wobei 20 bis 90% der Gesamtoberfläche der katalytisch aktivierenden Teilchen mit dem Träger bedeckt sind. Mit anderen Worten, die katalytisch aktivierenden Teilchen sind auf eine solche Weise in dem Träger eingebettet, daß sie eine Exposition von 10 bis 80% besitzen. Dies ist schematisch in Fig. 1A veranschaulicht, in welcher ein Träger 1 eine Vertiefung 2 besitzt, um ein katalytisches Aktivierungsteilchen 3 einzulagern, während dieses teilweise nach Außen hin freiliegt. Hierbei besitzt das katalytisch aktivierende Teilchen 3 einen Durchmesser von ungefähr 1 bis 3 nm.

Im Gegensatz dazu ist in Fig. 1B eine Form des Tragens des katalytisch aktivierenden Teilchens nach dem Stand der Technik veranschaulicht. Diese Weise wird beispielhaft dargestellt durch das Tragen eines katalytisch aktivierenden Teilchens 3a auf einem Träger 1a durch das Imprägnierungsverfahren oder durch Adsorbieren des katalytisch aktivierenden Teilchens 3a auf dem Träger 1a. Auf diese Weise haftet das katalytisch aktivierende Teilchen 3a auf der Oberfläche des Trägers 1a, welche im Vergleich zu der Größe des katalytisch aktivierenden Teilchens 3a als eine flache Oberfläche angesehen werden kann.

Somit ergibt der Katalysator der Erfindung eine Struktur, in welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen sozusagen mechanisch vom Träger eingefangen sind und an jeglicher Migration gehindert werden. Im Katalysator nach dem Stand der Technik sind jedoch im Gegensatz dazu die meisten der katalytisch aktivierenden Teilchen lediglich auf der im wesentlichen flachen Oberfläche angeordnet, so daß sie für die Migrationen einen hohen Freiheitsgrad besitzen.

In der Erfindung sind darüber hinaus 20 bis 90% (d. h. eine prozentuale Beschichtung von 20 bis 90%) der gesamten Oberfläche der katalytisch aktivierenden Teilchen aus den folgenden Gründen beschichtet. Die Art und Weise des Tragens, mit welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen in den Träger eingelagert sind, kann zum Beispiel mit dem später beschriebenen sogenannten "Mikroemulsionsverfahren" hergestellt werden. Die Beziehungen zwischen dem mittleren Teilchendurchmesser der katalytisch aktivierenden Teilchen (z.E. Platinteilchen) und der prozentualen Beschichtung ist in Fig. 2 aufgetragen. In Fig. 2 zeigen hierbei die Symbole ■ den Zustand eines neuen Produkts auf, und die Symbole ▲ zeigen den Zustand nach einem Erwärmen an Luft bei 700°C während 48 Stunden auf. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die Zunahme des Teilchendurchmessers nach dem Erwärmen für eine prozentuale Beschichtung von weniger als 20% beachtlich ist, so daß eine ausreichende Sinterwirkung nicht erreicht werden kann.

In Fig. 3 sind andererseits die Ergebnisse von Messungen der Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an Stickoxiden durch den Platinkatalysator aufgetragen. Aus Fig. 3 ist ersichtlich, daß die Reinigungstemperatur bei einer prozentualen

Beschichtung von mehr als 90% ansteigt, so daß die katalytische Aktivierung vom Anfang bis zu einem unbrauchbaren Niveau abfällt. In der Erfindung ist daher die prozentuale Beschichtung auf 20 bis 90% eingestellt. Hierbei wird diese prozentuale Beschichtung bestimmt aus  $(100 - \text{Ausmaß der Exposition}) \%$ , auf der Basis des zuvor erwähnten Ausmaßes der Exposition.

Andererseits ist das als die katalytisch aktivierenden Teilchen in der Erfindung zu verwendende Metallelement entweder ein Metall, welches mindestens eines von Platin (Pt), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru), Osmium (Os), Gold (Au) und Silber (Ag) oder dessen Metalloxid enthält. Darüber hinaus ist der in der Erfindung zu verwendende Träger ein Metalloxid, welches mindestens eines aus verschiedenen Aluminiumoxiden, Titandioxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid, Cerdioxid, Magnesiumoxid, Zinnoxiden und Antimonoxiden enthält.

Darüber hinaus können in der Erfindung die zu tragenden katalytisch aktiven Metallteilchen aus einer Vielzahl an Teilchenarten zusammengesetzt sein, so daß zweite Metallteilchen auf den Oberflächen von ersten Metallteilchen angeordnet sind. In der typischsten Ausführungsform, welche schematisch in Fig. 4 aufgezeigt ist, sind Rhodiumteilchen 4 auf den Platinteilchen 3 angeordnet, und der Träger 1 wird beispielhaft durch Aluminiumoxid dargestellt. Indem auf eine solche Weise das Edelmetall dazu verwendet wird, ein anderes Metall als die katalytisch aktivierenden Teilchen zu tragen, können die Teilchen des anderen Metalls, welches von den Edelmetallteilchen getragen werden, daran gehindert werden, mit dem Träger zu reagieren und ihre katalytische Aktivität zu verlieren, sogar bei einer hohen Affinität zwischen den Teilchen des anderen Metalls, welche von den Edelmetallteilchen getragen werden, und dem Träger, so daß der Wirkungsgrad des Tragens der Metallteilchen verbessert werden kann. Das heißt, es kann ein Katalysator mit einer hohen Reinigungsfähigkeit für Abgas mit einer geringeren Anzahl an katalytisch aktivierenden Teilchen hergestellt werden.

Auch wenn eine Vielzahl an Arten solcher katalytisch aktivierender Materialien verwendet wird, ist es möglich, die einzelnen Metalle und deren Oxide geeignet auszuwählen und zu verwenden. Diese Kombination kann durch die folgende Konstruktion, in welcher die Rhodiumteilchen auf den Platinteilchen getragen werden, in welcher die Rhodiumteilchen auf den Palladiumteilchen getragen werden, oder in welcher die Palladiumteilchen auf den Platinteilchen getragen werden beispielhaft veranschaulicht werden. Der Grund dafür, warum das Rhodium aus ihnen ausgewählt wird und auf Teilchen eines anderen Materials angeordnet wird, ist die Absicht zu verhindern, daß die katalytische Aktivität durch die Struktur, in welcher Rhodium über die Oberfläche von Aluminiumoxid verbreitet ist, verloren geht, da ein Metalloxid wie das Aluminiumoxid, welches als der Träger fungiert, eine hohe Affinität zu Rhodium besitzt. Darüber hinaus läßt sich das quantitative Verhältnis (d. h. Gewichtsverhältnis) zwischen den Metallteilchen und den Teilchen eines anderen Metalls, welches von dem ersteren getragen wird, beispielhaft angeben, indem ersteres "6" beträgt und letzteres "1" beträgt.

Wie zuvor beschrieben, besitzen einige der Metalle, die eine katalytische Aktivität besitzen, eine hohe Affinität zu dem Metalloxid wie Aluminiumoxid, welches den Träger darstellt. Wenn eine Kombination aus der katalytischen Substanz und der Trägersubstanz angewendet wird, kann die katalytische Substanz weit über die Oberfläche des Trägers verteilt sein, um die katalytische Aktivität zu verringern. Um dies zu verhindern, kann dem Katalysator zur Abgasreinigung der Erfindung zusätzlich zu der Struktur, in welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen mit dem zuvor erwähnten Träger beschichtet sind, eine Struktur gegeben werden, in welcher eine Substanz zur Hemmung der Reaktion mit dem Träger selektiv auf der Oberfläche des Trägers und um die katalytisch aktivierenden Teilchen herum gebildet wird.

Bei dieser Struktur werden die katalytischen Edelmetallteilchen so hergestellt, daß sie zum Beispiel einen Teilchendurchmesser von 2 bis 10 nm besitzen, um auf eine hochdichte Weise um die katalytischen Edelmetallteilchen herum eine reaktionsinhibierende Substanz zu tragen. Diese katalytischen Edelmetallteilchen können aus den zuvor erwähnten verschiedenen Metallen oder deren Oxiden hergestellt sein. Darüber hinaus kann der Reaktionsinhibitor beispielhaft angegeben werden durch eine Verbindung von Barium, Zirkonium, Lanthan, Neodym, Praseodym oder Silicium. Wenn Palladium als das katalytische Metall eingesetzt wird, wird bevorzugt eine Bariumverbindung als der Reaktionsinhibitor verwendet. Wenn Rhodium als das katalytische Metall eingesetzt wird, wird vorzugsweise eine Zirkoniumverbindung als der Reaktionsinhibitor verwendet.

Die Struktur, mit welcher die reaktionsinhibierende Substanz auf dem katalytisch aktivierenden Teilchen getragen wird, ist schematisch in Fig. 5 aufgezeigt. In dieser Struktur ist zum Beispiel eine Bariumcarbonat-Schicht 6 auf der Oberfläche des Trägers 1 um ein Palladiumteilchen 5 herum ausgebildet. Hierbei ist das quantitative Verhältnis (d. h. Gewichtsverhältnis) des katalytisch aktivierenden Teilchens zu dem Reaktionsinhibitor auf ungefähr 1 : 50 eingestellt.

Es wird nun ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators zur Abgasreinigung gemäß der Erfindung beschrieben. Der Katalysator zur Abgasreinigung der Erfindung besitzt eine prozentuale Beschichtung der katalytisch aktivierenden Teilchen mit dem Träger von 20 bis 90%. Wenn der Katalysator zur Abgasreinigung hergestellt wird, ist es möglich, ein Verfahren anzupassen, um eine dünnere Schicht auf der Oberfläche des Pulvers, welches das katalytisch aktivierende Teilchen trägt, auszubilden. In einem ersten Schritt wird insbesondere das Pulver hergestellt, in welchem das katalytisch aktivierende Teilchen auf dem Träger getragen wird. Das für das katalytisch aktivierende Teilchen verwendete Edelmetall oder sein Oxid und das für den Träger verwendete Metalloxid sind individuell die zuvor erwähnten.

Bei diesem ersten Schritt kann das katalytisch aktivierende Teilchen auf den Träger aufgetragen werden, indem ein Trägerpulver in einer Lösung gerührt und gemischt wird, welche katalytisch aktivierende Teilchen enthält, die aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung hergestellt sind, um die katalytisch aktivierenden Teilchen an den Träger zu haften, und indem die Mischung einer geeigneten Behandlung wie einer Reduktion unterzogen wird. In diesem Fall wird der Durchmesser der katalytisch aktivierenden Teilchen vorzugsweise auf ungefähr 2 bis 10 nm eingestellt. Für diese Behandlung von Platinpulver kann zum Beispiel eine Lösung von Dinitroamminplatin verwendet und mit  $\gamma$ -Aluminiumoxidpulver vermischt und dann reduziert werden. Diese Reduzierungsbehandlung kann beispielhaft durch ein geeignetes Verfahren wie eine Reduktion mit Wasserstoff durchgeführt werden. Hierbei kann eine Lösung, welche zur Erzeugung der katalytisch aktivierenden Teilchen durch Reduktion in der Lage ist, beispielhaft durch eine Lösung von Tetraamminplatin für Platin angegeben werden. Demgegenüber kann für Rhodium eine Lösung von Rhodiumchlorid oder Rhodiumnitrat verwendet werden. Für Palladium kann darüber hinaus eine Lösung von Palladiumchlorid oder Palladiumnitrat verwendet werden.

In einer zweiten Stufe kann andererseits das zuvor erwähnte Pulver, welches die katalytisch aktivierenden Teilchen trägt, mit der Lösung, welche das Trägerelement enthält, gerührt und vermischt werden, um zusätzlich ein Trägerelement daran zu haften. Die Menge dieses neuen Trägers kann in diesem Fall gemäß der Konzentration der Lösung eingestellt werden. Wenn der Träger im besonderen aus Aluminiumoxid hergestellt ist, ist es möglich, eine Lösung zu verwenden, welche durch Auflösen von Aluminiumisopropoxid in Cyclohexan hergestellt wird. Es kann ebenfalls Aluminiumbut-  
 5 oxid verwendet werden. Die im zweiten Schritt neu ausgebildete dünne Schicht ist aus einer einzelnen Schicht oder einer Vielzahl an Schichten gebildet, mit einer Dicke in einer Größenordnung von einigen Nanometern, in welcher eine Vielzahl an Atomen aufeinander gestapelt sind, und welche eine Konzentration von 5 bis  $20 \times 10^{-3}$  Mol pro Flächeneinheit ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) des Pulvers oder Basismaterials besitzt. Als Folge davon beträgt die prozentuale Beschichtung der kataly-  
 10 tisch aktivierenden Teilchen 20 bis 90%.

Es wird nun das Mikroemulsionsverfahren beschrieben. Gemäß dem Mikroemulsionsverfahren der Erfindung wird die Mikroemulsion mit einer Sedimentation (bzw. mit einem Sediment) eines katalytischen Elements oder seiner Verbindung, mit einer Lösung, welche ein Trägerelement enthält, gerührt und vermischt, um eine Hydrolyse der Verbindung des Trägerelements an der Grenzfläche einer Mizelle, welche das katalytische Element enthält, zu bewirken. Mit anderen  
 15 Worten, die Mikroemulsion wird entweder mit einer Umgebung vermischt, in welcher relativ viel des Trägerelements oder seiner Verbindung existiert, oder mit einer Umgebung, in welcher die Konzentration hoch ist, um den Träger um die Sedimentation des katalytischen Elements oder seiner Verbindung herum herzustellen. Als Folge davon ist der Teilchendurchmesser des erhaltenen Pulvers des Trägers des katalytischen Metalls weit größer als der des katalytisch aktivierenden Teilchens, so daß diese katalytisch aktivierenden Teilchen im wesentlichen homogen dispergiert sind. Der Grad dieser Dispersion wird hier beispielhaft mit 20% angegeben.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung wird eine Dispersion verwendet, welche hergestellt wird, durch Verwenden der Mikroemulsion, in welcher eine wäßrige Lösung, welche eine wasserlösliche Metallverbindung des katalytischen Elements enthält, in Form von flüssigen Tröpfchen von superfeinen Teilchen vorhanden ist, durch Sedimentieren oder Reduzieren der Metallverbindung, um diese unlöslich zu machen, und durch Dispergieren der Lösung, welche das unlöslich  
 25 gemachte katalytische Element, in flüssigen Tröpfchen (oder einer Mikroemulsion) der superfeinen Teilchen enthält. Als das Metallsalz, welches als eine Quelle für das katalytische Metall fungiert, können solche verwendet werden, welche beispielhaft in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343) angegeben sind, wie eine Lösung von Platinchlorid, Rhodiumchlorid, Dinitroaminplatin, Rhodiumnitrat, Palladiumnitrat, Palladiumchlorid oder Tetraaminplatin.

Wenn die ein katalytisches Metallelement enthaltene Sedimentation in den zuvor erwähnten flüssigen Tröpfchen der superfeinen Teilchen ausgebildet wird, kann andererseits die Mikroemulsion von Ammoniumchlorid zur Bildung der Sedimentation des Ammoniumchlorids von Pt oder Rh verwendet werden. Es können andererseits die Teilchen des katalytischen Metalls durch Reduzieren von Dinitroaminplatin, Platinnitrat, Rhodiumnitrat oder Palladiumnitrat mit Hydrazinmonohydrat gebildet werden. In diesem Fall wird das Hydrazinmonohydrat als die Mikroemulsion verwendet. Als ein  
 35 anderes Reduktionsverfahren kann beispielhaft angegeben werden ein Reduktionsverfahren mit Bor-Natriumhydroxid oder ein Einleiten von  $\text{H}_2$ -Gas.

Wenn die Sedimentation unter Verwendung der zuvor erwähnten Lösung gebildet wird, aggregiert diese im Verlauf der Zeit und wurde gröber, wie in Fig. 6 für Platin aufgezeigt, so daß die katalytisch aktivierenden Teilchen einen folglich größeren Durchmesser annehmen. Um daher die katalytisch aktivierenden Teilchen mit einem beabsichtigten Durchmesser herzustellen, kann die Zeitdauer zur Ausbildung der Sedimentation gesteuert werden. Wenn andererseits die kataly-  
 40 tisch aktivierenden Teilchen durch die Reduktion hergestellt werden, vergrößert sich der Teilchendurchmesser im Verlauf des Rührens und Vermischens des Reduktionsmittels, so daß er durch die Zeitdauer der Reduktion gesteuert werden kann.

Als ein organisches Lösungsmittel für ein Dispersionsmedium der Mikroemulsion können beispielhaft solche angegeben werden, welche in dem offengelegten Japanischen Patent Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343) spezifiziert sind, eines oder eine Mischung von Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan oder Benzol, geradkettigem Alkohol wie Hexanol, oder Ketonen wie Aceton. Andererseits kann das oberflächenaktive Mittel ebenfalls beispielhaft durch solche angegeben werden, welche im offengelegten Japanischen Patent Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343) spezifiziert sind, eines oder eine Mischung von Triethylenglycol-p-nonylphenylether (wird nachfolgend als "Np-5" abgekürzt), Pentaethylenglycoldecy-  
 50 lether, Di-2-ethylenhexylsulfonatriumsuccinat oder Cetyltrimethylammoniumbromid.

Ein die Erfindung charakterisierendes Verfahren ist das allmähliche Rühren und Vermischen der Mikroemulsion, welche die Sedimentation oder die Teilchen des katalytischen Metalls enthält, mit der Dispersionsflüssigkeit des Metallalkoxids. Dieses Verfahren steht im Gegensatz zu dem der Erfindung des offengelegten Japanischen Patents Nr. 246343/1995 (JP-A-7-246343), in welchem die Dispersionsflüssigkeit des Metallalkoxids allmählich mit der Dispersion  
 55 der Mikroemulsion gerührt und vermischt wird. Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird daher die Mikroemulsion, welche die katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, in die Umgebung eingebracht, in welcher das Metallalkoxid in dichter Form vorhanden ist.

Als Folge davon wird das Metallalkoxid einer Hydrolyse an der Grenzfläche von entweder der Sedimentation der katalytischen Metallverbindung (oder Komplex) oder der Mizelle der katalytisch aktivierenden Teilchen unterzogen, um dadurch den Träger herzustellen. Das in der Erfindung verwendete Metallalkoxid ist beispielsweise Aluminiumisopropoxid, Titanisopropoxid, Zirkonium-t-butoxid oder Tetraethoxysilan.

Als Ergebnis der Hydrolyse des Metallalkoxids wird der Träger um die Sedimentation oder die Teilchen des katalytischen Metalls in der Mizelle ausgebildet, so daß das katalytische Metall in einem Zustand, in welchem es im Träger eingelagert ist, getragen wird. Die Hydrolyse wird auf eine Weise durchgeführt, daß die prozentuale Beschichtung der kataly-  
 65 tisch aktivierenden Teilchen 20 bis 90% beträgt. Diese prozentuale Beschichtung kann gemäß den Bedingungen der Hydrolyse gesteuert werden, und wird auf einen gewünschten Wert geregelt, indem auf geeignete Weise die Art des oberflächenaktiven Mittels, die Menge an Wasser und der PH-Wert eingestellt werden.

Hierbei soll das katalytische Metallelement in der zuvor erwähnten Mikroemulsion nicht auf eine Art eingeschränkt



werden, sondern es können eine Vielzahl an Arten von katalytischen Metallelementen oder deren Verbindungen in der Form einer Sedimentation oder von Teilchen vorhanden sein. Dies kann praktisch durchgeführt werden, indem beispielsweise eine Vielzahl an wasserlöslichen Metallösungen zu superfeinen Teilchen in der Dispersion dispergiert werden, und indem diese zu Teilchen sedimentiert oder reduziert werden. In diesem Fall ist es durch Einstellen der Konzentration der jeweiligen wasserlöslichen Metallösungen möglich, eine Struktur herzustellen, in welcher Teilchen eines Metalls auf Teilchen des anderen Metalls getragen werden. Wenn diese Metallteilchen in einem in den Träger eingelagerten Zustand getragen werden, ist es möglich, die Reaktion zwischen dem Träger und dem katalytischen Metall, welches eine hohe Affinität zu dem Träger besitzt, zu hemmen. Als Folge davon kann die Wirksamkeit des Tragens des katalytischen Metalls verbessert werden, um insgesamt einen Katalysator mit einer ausgezeichneten Aktivität herzustellen, auch wenn das katalytische Metall in einer geringen Menge verwendet wird.

Es werden nun Ausführungsformen eines Katalysators zur Abgasreinigung und ein Verfahren zu seiner Herstellung gemäß der Erfindung beschrieben.

#### Ausführungsform 1

Es wurde  $\gamma$ -Aluminiumoxidpulver unter Rühren während 1 Stunde in eine Lösung von Dinitroaminplatin (Pt), welches eine vorherbestimmte Menge an Platin enthielt, eingetaucht und dann filtriert und getrocknet und kurzzeitig gesintert, um einen Pt/ $\gamma$ -Aluminiumoxid-Katalysator herzustellen.

Dieser Katalysator wurde während 1 Stunde bei 600°C gesintert und dann in einem Wasserstoffgasfluß bei 400°C reduziert, um Pt-Teilchen herzustellen. Diese Pt-Teilchen besitzen einen Durchmesser von ungefähr 2 nm.

Als nächstes wurde dieses Pulver während einer vorherbestimmten Zeit in eine Flüssigkeit eingetaucht, welche durch Auflösen von Aluminiumtriisopropoxid in Cyclohexan hergestellt wurde, und dann filtriert. Die resultierende Gewichtszunahme ist der neu aufgetragene Aluminiumgehalt. Die molare Al-Konzentration der Lösung von Aluminiumtriisopropoxid/Cyclohexan wird zur Regulierung der Menge an Aluminiumbeladung eingestellt. Die Al-Beladung betrug zu diesem Zeitpunkt ungefähr 0,1 bis 0,4 (mol/l mol an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), welche eine bis mehrere Schichten über Aluminiumoxid mit 200  $\text{m}^2/\text{g}$  ausbildete. Danach wurde ein Sintern durchgeführt, um den Katalysator herzustellen. Hierbei betrug die Menge der Beladung an Pt 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers).

#### Ausführungsform 2

Dies ist ein Beispiel des Mikroemulsionsverfahrens. Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Platinchlorid zu 0,5 M (M: Mol/Liter) einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche dreimal so viel Mole an Ammoniumchlorid enthielt wie Mole an Pt, hergestellt und unter Rühren wurden 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan zugegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Die w/o-Werte wurden zu diesem Zeitpunkt individuell auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt. Hierbei ist der w/o-Wert eine molare Konzentration der Flüssigkeitströpfchen zu einem Mol des oberflächenaktiven Mittels.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 während eines vorherbestimmten Zeitraums bei Raumtemperatur gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt sedimentierte das Ammoniumchlorid von Pt allmählich in der Mikroemulsion, und diese Sedimentation agglomeriert mit der Zeit und wurden gröber (das Rühren wurde während ungefähr 10 Minuten durchgeführt).

Die Mikroemulsion, welche diese Sedimentation enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse des Aluminiums zu bewirken. Das Wasser löst sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit der Sedimentation wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die sedimentierten Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt und dann an Luft bei 700°C während 2 Stunden gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei hatten die Platinteilchen einen mittleren Durchmesser von 1,5 nm, und die Beladung betrug 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers).

Die wie in den Ausführungsformen 1 und 2 hergestellten Katalysatoren und der Katalysator nach dem Stand der Technik 1, in welchem Pt durch das Imprägnierungsverfahren auf das Aluminiumoxid aufgebracht wurde, wurden in Bezug auf die Eigenschaften hinsichtlich einer thermischen Verschlechterung und der Katalysatorleistungen nach der thermischen Verschlechterung untersucht. Hierbei betrug für sowohl die jeweiligen Ausführungsformen als auch für den Stand der Technik die Beladung mit Platin 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers). Die Eigenschaften hinsichtlich der thermischen Verschlechterung wurden durch Erwärmen an Luft auf 700°C untersucht und mit Hilfe der Änderung des Teilchendurchmessers in Intervallen bestätigt. Der Teilchendurchmesser wurde hierbei durch Betrachtung des TEM-Dunkelfeldbildes gemessen. Die gemessenen Ergebnisse sind tabellarisch in Fig. 8 aufgeführt.

Wie aus Fig. 8 ersichtlich, nimmt bei den Katalysatoren der Ausführungsformen 1 und 2 der Erfindung der Teilchendurchmesser des Platins oder der katalytisch aktivierenden Teilchen nach einem Ablauf von 2 Stunden um 40 bis 60% zu, wurde dann jedoch stabil, so daß die Sinterung nicht fortschreitet. Dies begründet sich dadurch, daß die Platinteilchen in dem Träger eingelagert sind und an ihrer Migration gehindert werden. Im Gegensatz dazu nimmt im Stand der Technik 1 der Teilchendurchmesser der Platinteilchen mit dem Verlauf der Zeit zu, so daß er nach dem Ablauf von 48 Stunden bis auf den 62,5-fachen seines Anfangswertes wächst, so daß das Sintern fortschreitet.

Darüber hinaus wurden die Wirksamkeit im erwärmten Zustand nach der thermischen Verschlechterung gemessen. Die Katalysatoren wurden an Luft während 48 Stunden auf 700°C gehalten, und es wurden ihre Temperaturen für eine 50%-ige Reinigung gemessen, indem Abgase, welche Konzentrationen von 5000 ppmC, 5000 ppm und 4000 ppm an

Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxidgas und Stickoxiden enthielten, durchgeleitet wurden. Die Ergebnisse der Messungen sind tabellarisch in Fig. 9 aufgeführt.

Wie aus Fig. 9 ersichtlich ist, weist der Katalysator zur Abgasreinigung der Erfindung eine ausreichende Reinigungsleistung bei einer niedrigeren Temperatur auf als der des Stands der Technik. Es wird angenommen, daß der Katalysator zur Abgasreinigung der Erfindung sogar, wenn er einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, sich wenig verschlechtert, so daß das Sintern nicht fortschreitet.

Es werden nun Ausführungsformen aufgeführt, in welchen zwei Arten an katalytischen Metallen in einem gewöhnlichen Teilchen getragen werden.

#### Ausführungsform 3

Es wurde eine gemischte Lösung (mit einer Konzentration von 5 Gew.-%) an Platinchlorid und Rhodiumchlorid auf ein Beladungsverhältnis zwischen Pt und Rh eingestellt. Diese Lösung wurde unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche ein Ammoniumchlorid mit einer dreimal so hohen molaren Konzentration wie der Zugabe von Pt und Rh enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 bei Raumtemperatur während eines vorherbestimmten Zeitraums gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt sedimentierten die Salze von Pt und Rh und das Ammoniumchlorid von Pt allmählich in der Mikroemulsion, und diese Sedimentation agglomerierte mit der Zeit und wurden gröber (das Rühren wurde während ungefähr 10 Minuten durchgeführt).

Die Mikroemulsion, welche diese Sedimentation enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse in Aluminium zu bewirken. Das Wasser löst sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit der Sedimentation wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die sedimentierten Teilchen herum erzeugt wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und dann wurde an Luft während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei besaßen die Pt/Rh-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 1,5 nm, und die Beladung betrug 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers).

#### Ausführungsform 4

Diese Ausführungsform bezieht sich auf eine Herstellung mittels Reduktion. Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Dinitroamminplatin und 5 Gew.-% einer Lösung von Rhodiumnitrat in einer vorherbestimmten Menge unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche eine dreimal so hohe molare Konzentration an Hydrazinmonohydrat wie die Zugabe von Pt und Rh enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 bei 50°C während eines vorherbestimmten Zeitraums gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wuchsen die Pt/Rh-Teilchen allmählich in der Mikroemulsion, und diese Teilchen agglomerierten mit der Zeit und wurden gröber (das Rühren wurde während ungefähr 3 bis 10 Minuten durchgeführt).

Die Mikroemulsion, welche diese Sedimentation enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löste sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Pt/Rh-Teilchen wurde das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einen Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei hatten die Pt/Rh-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 1,5 nm, und die Beladung betrug 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers).

Für die nach den Ausführungsformen 3 und 4 hergestellten Katalysatoren wurde die Wirksamkeit im erwärmten Zustand (bei der Temperatur für eine 50%-ige Reinigung) bei der Rückkopplung bzw. Regulierung des stöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Verhältnisses gemessen. Es wurden zusätzlich ähnliche Untersuchungen als Stand der Technik 2 und Stand der Technik 3 für die nach dem Imprägnierungsverfahren hergestellten Katalysatoren durchgeführt, mit dem Katalysator (Vergleich 1), welcher lediglich Pt trägt, gemäß einem zu dem von Ausführungsform 3 ähnlichen Verfahren, und dem Katalysator (Vergleich 2), welcher lediglich Pt (jedoch kein Rh) sedimentiert, nach einem zu dem von Ausführungsform 3 ähnlichen Verfahren. Hierbei waren die Beladungen der einzelnen Komponenten folgendermaßen: 1,2 g/l (1,2 g pro 1 Liter des Trägers) für Pt; 0,1 g/l (0,1 g pro 1 Liter des Trägers) für Rh; und 120 g/l (120 g pro 1 Liter des Trägers) für  $\gamma$ -Aluminiumoxid. Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenmonoxidgases und der Stickoxide in dem Abgas betrugen 5000 ppmC, 5000 ppm bzw. 4000 ppm, und die Raumgeschwindigkeit betrug 25 000/h. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 tabellarisch aufgeführt.

Wie aus den Meßergebnissen, welche tabellarisch in Fig. 10 aufgezeigt sind, ersichtlich ist, sind die Reinigungsleistungen des Katalysators zur Abgasreinigung gemäß der Erfindung verbessert, wenn die Beladung an Rhodium gleich

ist, um ungefähr 15 bis 17% für Kohlenwasserstoffe, um ungefähr 13 bis 15% für Kohlenmonoxidgas und um ungefähr 20 bis 22% für Stickoxide. Es wurde sogar eine Verbesserung der Reinigungsleistung von ungefähr 5 bis 8% gegenüber dem Katalysator nach dem Stand der Technik gefunden, bei welchem die Beladung mit Rhodium um das Vierfache von der bei der Erfindung erhöht wurde.

Wie darüber hinaus aus Vergleich 1 und Vergleich 2 ersichtlich ist, wurde durch die gleichzeitige Verwendung von Rhodium die Katalysatorleistung verbessert, jedoch ist Vergleich 2 mit keiner Sedimentation von Rhodium (oder keiner Beladung an Rhodium auf den Platinteilchen) gegenüber dem Katalysator gemäß der Erfindung hinsichtlich der Leistung schlechter. Es wird angenommen, daß dies von der Reaktion des Rhodiums mit dem Aluminiumoxid oder dem Träger herrührt, wodurch dessen Aktivierung verloren geht.

#### Ausführungsform 5

Dies ist ein Beispiel für die Herstellung von Pt/Pd-Teilchen durch Reduktion. Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Dinitroaminplatin und 5 Gew.-% einer Lösung von Palladiumnitrat in einer vorherbestimmten Menge unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat in einer dreimal so hohen molaren Konzentration wie bei der Zugabe von Pt und Pd enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 während eines vorherbestimmten Zeitraums bei 50°C gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wuchsen die Pt/Pd-Teilchen in der Mikroemulsion allmählich, und diese Teilchen agglomerierten mit der Zeit und wurden größer (das Rühren wurde während ungefähr 3 bis 10 Minuten durchgeführt).

Die Mikroemulsion, welche diese Sedimentation enthielt, wurde gerührt und zu Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um während ungefähr 10 Minuten die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löste sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In den Mizellen mit den Pt/Pd-Teilchen wurde das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum erzeugt wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Danach wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann an Luft bei 700°C während 2 Stunden gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei besaßen die Pt/Pd-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 3 nm, und die Beladung betrug 3 g/l (3 g pro 1 Liter des Trägers).

In dem in der Ausführungsform 5 hergestellten Katalysator waren die Pt-Teilchen sehr fein und wurden auf Aluminiumoxid getragen, während sie mit dem Träger beschichtet waren, so daß der Katalysator keinem Sintern unterlag und eine höhere Beständigkeit aufwies, als der, welcher nach dem Imprägnierungsverfahren nach dem Stand der Technik hergestellt wurde. In der Struktur wurden darüber hinaus die Pd-Teilchen stabil auf den Pt-Teilchen getragen, so daß der Katalysator zusätzlich zu dem Effekt der Sinterungsverhinderung die Reinigungsleistung für Abgas verbessern konnte.

#### Ausführungsform 6

Dies ist ein Beispiel für die Herstellung von Pd/Rh-Teilchen durch Reduktion. Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Palladiumnitrat und 5 Gew.-% einer Lösung von Rhodiumnitrat in einer vorherbestimmten Menge unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat in einer dreimal so hohen Konzentration wie die Zugabe von Pd und Rh enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 bei 50°C während eines vorherbestimmten Zeitraums gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wuchsen die Pd/Rh-Teilchen allmählich in der Mikroemulsion, und diese Teilchen agglomerierten mit der Zeit und wurden größer (das Rühren wurde während ungefähr 3 bis 10 Minuten durchgeführt).

Die Mikroemulsion, welche diese Sedimentation enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löste sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Pd/Rh-Teilchen wurde das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann an Luft während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei besaßen die Pd/Rh-Teilchen einen mittleren Durchmesser von 3 nm, und die Beladung betrug 3 g/l (3 g pro 1 Liter des Trägers).

Der in Ausführungsform 6 hergestellte Katalysator besaß eine Struktur, in welcher die Rh-Teilchen auf den Oberflächen der Pd-Teilchen getragen wurden. Als Folge davon zeigt sich, daß die Reaktion zwischen dem Palladium und dem Aluminiumoxid, welches den Träger ausmachte, verhindert werden konnte, um die Aktivität der Rh-Teilchen beizubehalten, um eine ausgezeichnete Leistungsfähigkeit für die Verringerung der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) zur Verfügung zu stellen, wenn der Benzinmotor in der Nähe des stöchiometrischen Luft/Kraftstoff-Verhältnisses betrieben wurde. Im Gegensatz dazu fand bei dem Katalysator, welcher nach dem Imprägnierungsverfahren nach dem Stand der Technik hergestellt wurde, die Reaktion zwischen dem Rhodium und dem Träger in großem Maße statt, wodurch keine Struktur zur Verfügung gestellt wurde, in welcher die Rh-Teilchen an den Oberflächen der Pd-Teilchen haften.

Es werden nun Ausführungsformen eines Katalysators, welcher die Reaktion zwischen dem katalytischen Element und dem Oxidträger verhindern, und ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators beschrieben.

## Ausführungsform 7

Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Palladiumnitrat unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ herzustellen (d. h. Mikroemulsion 1). Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat mit einer dreimal so hohen Konzentration wie der von Pd enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 bei 40°C während eines vorherbestimmten Zeitraums gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wird Pd allmählich in der Mikroemulsion reduziert, um Pd-Teilchen herzustellen, und diese Teilchen agglomerierten mit der Zeit und wurden gröber (das Rühren wurde während ungefähr 3 bis 10 Minuten durchgeführt, und die Teilchengröße betrug ungefähr 3 nm).

Die Mikroemulsion, welche diese Pd-Teilchen enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löst sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Teilchen wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann an Luft während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei betrug die Beladung mit Pd 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers).

Für diesen Katalysator wurden die Kohlenwasserstoffoxidation und die Wirksamkeit im erwärmten Zustand untersucht. Für Vergleichszwecke wurden ähnliche Untersuchungen durchgeführt, jeweils für den Katalysator (Stand der Technik 4), in welchem 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers) an Pd nach dem Imprägnierungsverfahren nach dem Stand der Technik aufgebracht wurden, und den Katalysator (Stand der Technik 5), bei welchem 5 g/l aufgebracht wurden. Die Untersuchungsbedingungen waren hierbei die Beladung mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid von 120 g/l (120 g pro 1 Liter des Trägers), die Raumgeschwindigkeit von 25 000/h, die Konzentration an  $O_2$  von 6% und die Konzentration an Kohlenwasserstoffen ( $C_3H_6$ ) von 2000 ppmC. Die Ergebnisse sind tabellarisch in Fig. 11 aufgeführt.

Bei dem Katalysator der Erfindung, wie tabellarisch in Fig. 11 aufgezeigt, besaßen die Pd-Teilchen einen geringen Teilchendurchmesser und wurden in einem in den Träger eingebetteten Zustand getragen, so daß die Leistung gegenüber dem Katalysator nach dem Stand der Technik um 20% auf ein Niveau verbessert wurde, welches gleich dem des Stands der Technik 5 mit einer 2,5-fachen Beladung an Pd, ist. Es ist daher gemäß der Erfindung möglich, die Menge an verwendetem katalytischen Metall zu verringern.

## Ausführungsform 8

Es wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Palladiumnitrat unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat mit einer dreimal so hohen Konzentration wie der von Pd und Bariumacetat mit einer fünfmal so hohen Konzentration enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 während eines vorherbestimmten Zeitraums unter Einleiten eines Kohlendioxidgases bei 40°C gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wurde das Pd allmählich in der Mikroemulsion reduziert, um Pd-Teilchen herzustellen und Barium sedimentierte als Bariumcarbonat. Die Pd-Teilchen und die Bariumcarbonatteilchen agglomerierten mit der Zeit und wurden gröber (das Rühren wurde während ungefähr 3 bis 10 Minuten durchgeführt, und die Pd-Teilchengröße betrug ungefähr 3 nm. Die Bariumteilchengröße wurde nicht gemessen.).

Die Mikroemulsion, welche diese Pd-Teilchen enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löste sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine breite Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Teilchen wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann an Luft während zwei Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei betrug die Beladung mit Pd 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers), und die Beladung mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid betrug 120 g/l (120 g pro 1 Liter des Trägers).

Für den Katalysator der Ausführungsform 7 und den Katalysator der Ausführungsform 8 wurde die Reinigungsleistung für Kohlenwasserstoffe gemäß einer Dauerhaftigkeitsprüfung unter Heiß-Mager-Bedingungen untersucht. Diese Dauerhaftigkeit unter Heiß-Mager-Bedingungen wurde bei einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis (A/F) von 22 bei 700°C während 50 Stunden getestet. Die Testbedingungen der Reinigungsleistung waren identisch mit denen, welche in Ausführungsform 7 beschrieben wurden. Zum Vergleich wurden darüber hinaus ähnliche Tests durchgeführt mit sowohl dem Katalysator nach dem Stand der Technik 4, wie er in Ausführungsform 7 verwendet wurde, als auch dem Katalysator (Stand der Technik 6), in welchem 2 g/l (2 g pro 1 Liter des Trägers) an Pd und 30 Gew.-% an Ba durch das Imprägnierungsverfahren nach dem Stand der Technik aufgebracht wurden. Die Ergebnisse sind tabellarisch in Fig. 12 aufgezeigt.

Wie aus den Testergebnissen von Fig. 12 ersichtlich ist, kann der Katalysator der Ausführungsform 8, welcher mit Ba beladen ist, eine um 30% höhere Dauerhaftigkeitsleistung erlangen als gegenüber dem Katalysator nach dem Stand der Technik. Man nimmt an, daß dies von dem Ba herrührt, welches selektiv um die Pd-Teilchen herum abgelagert ist, um die Reaktion zwischen dem Aluminiumträger und den Pd-Teilchen drastisch zu hemmen.

Es wird nun das Verfahren der Sedimentation des reaktionsinhibierenden Elements, wie Ba, beispielhaft nicht nur durch das Einleiten von Kohlendioxidgas sondern ebenfalls durch die Verwendung von Natriumhydrogencarbonat, aufgezeigt.

#### Ausführungsform 9

Es wurden 5 Gew.-% zu einer Lösung von Rhodiumnitrat unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat mit einer dreimal so hohen molaren Konzentration wie der von Rh enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 während eines vorherbestimmten Zeitraums bei Raumtemperatur gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Hydrazinkomplexe im allgemeinen in der Mikroemulsion erzeugt, um zu sedimentieren. Diese sedimentierten Rh-Teilchen agglomerierten mit der Zeit, um einen größeren Teilchendurchmesser auszubilden (das Rühren wurde während ungefähr 2 bis 20 Minuten durchgeführt, und die Rh-Teilchengröße betrug ungefähr 3 nm).

Die Mikroemulsion, welche diese sedimentierten Rh-Teilchen enthielt, wurde gerührt und in Aluminiumisopropoxid welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um die Hydrolyse von Aluminium zu bewirken. Das Wasser löst sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Teilchen wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum ausgebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20 bis 90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei betrug die Beladung mit Rh 1 g/l (1 g pro 1 Liter des Trägers), und die Beladung mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid betrug 120 g/l (120 g pro 1 Liter des Trägers).

#### Ausführungsform 10

Wie in Ausführungsform 9 wurden 5 Gew.-% einer Lösung von Rhodiumnitrat unter Rühren zu 0,5 M einer Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 1) herzustellen. Als nächstes wurde eine Lösung, welche Hydrazinmonohydrat mit einer dreimal so hohen molaren Konzentration wie der von Rh enthielt, hergestellt und unter Rühren zu 0,5 M einer anderen Lösung von NP-5/Cyclohexan gegeben, um eine Mikroemulsion vom w/o-Typ (d. h. Mikroemulsion 2) herzustellen. Der w/o-Wert wurde zu diesem Zeitpunkt auf ungefähr 2 bis 20 eingestellt.

Als nächstes wurden diese Mikroemulsionen 1 und 2 während eines vorherbestimmten Zeitraums bei Raumtemperatur gemischt und gerührt. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Hydrazinkomplexe im allgemeinen in der Mikroemulsion erzeugt, um zu sedimentieren. Diese sedimentierten Rh-Teilchen agglomerierten mit der Zeit, um einen größeren Teilchendurchmesser auszubilden (das Rühren wurde während ungefähr 2 bis 20 Minuten durchgeführt, und die Rh-Teilchengröße betrug ungefähr 3 nm).

Die Mikroemulsion, welche diese sedimentierten Rh-Teilchen enthielt, wurde zuerst gerührt und in Zirkoniumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen. Die Lösung wurde sofort zu einem Sol. Nach 2 Minuten wurde dieses Sol dann gerührt und in Aluminiumisopropoxid, welches in Cyclohexan aufgelöst war, gegossen, um Aluminium einer Hydrolyse mit dem restlichen Wasser zu unterziehen. Das Wasser löst sich kaum in Cyclohexan, jedoch fand die Hydrolyse über eine sehr große Grenzfläche der Mikroemulsion statt, um Aluminiumoxid herzustellen. In der Mizelle mit den Teilchen wird das Aluminiumoxid, welches durch die Hydrolyse um die Teilchen herum gebildet wurde, hergestellt, um die Teilchen bis zu einem gewissen Ausmaß (z. B. 20–90%) einzuschließen. Diese Hydrolyse wurde während ungefähr 10 Minuten fortgeführt, und dann wurde mehrmals durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen. Es wurde dann während 12 Stunden getrocknet.

Das restliche oberflächenaktive Mittel wurde in einem Luftstrom bei 350°C verbrannt, und es wurde dann während 2 Stunden bei 700°C gesintert, um den Katalysator herzustellen. Hierbei betrug die Beladung mit Rh 1 g/l (1 g pro 1 Liter des Trägers); die Beladung mit  $ZrO_2$  betrug 1 g/l (1 g pro 1 Liter des Trägers); und die Beladung mit  $\gamma$ -Aluminiumoxid betrug 120 g/l (120 g pro 1 Liter des Trägers).

Die Struktur des Katalysators, wie er in Ausführungsform 10 hergestellt wurde, ist schematisch in Fig. 7 aufgezeigt. Um ein Rh-Teilchen 7 herum ist eine  $ZrO_2$ -Schicht 8 ausgebildet, deren Außenumfang aus der Aluminiumoxidschicht 1 gebildet wird. Dies führt zu einer Struktur, in welcher das Rh-Teilchen 7, welches mit der  $ZrO_2$ -Schicht 8 beschichtet ist, somit in einem in den Träger 1 aus Aluminiumoxid eingebetteten Zustand getragen wird.

Der Katalysator der Ausführungsform 9 und der Katalysator der Ausführungsform 10 sind hinsichtlich des Vorkommens der  $ZrO_2$ -Schicht 8 strukturell verschieden, und die Wirksamkeit im erwärmten Zustand nach der Dauerhaftigkeitsprüfung wurden getestet, um den Einfluß des Unterschiedes zu untersuchen. Die Testbedingungen waren eine Beladung mit Rh von 2 Gew.-%, eine Raumgeschwindigkeit von 25 000/h, eine Konzentration an Stickstoffmonoxidgas von 2500 ppm und eine Konzentration von Kohlenmonoxidgas von 2500 ppm. Die Ergebnisse sind tabellarisch in Fig. 13 aufgezeigt.

Wie aus den Ergebnissen von Fig. 13 ersichtlich ist, ist der Katalysator mit der  $ZrO_2$ -Schicht 8 hinsichtlich der Reini-

gungsleistung um ungefähr 15% verbessert. Dies rührt daher, daß die Verringerung der katalytischen Aktivität der Rh-Teilchen durch die Ausbildung der  $ZrO_2$ -Schicht 8 verhindert wird.

# Patentansprüche

- 5 1. Katalysator zur Abgasreinigung, in welchem katalytisch aktivierende Teilchen eines katalytischen Elements oder seiner Verbindung auf einem Träger getragen werden, wobei die katalytisch aktivierenden Teilchen, in dem Zustand in dem sie auf dem Träger getragen werden und zur Außenseite des Trägers hin freiliegen, zu 20 bis 90% ihrer Gesamtoberfläche mit dem Träger beschichtet sind.
- 10 2. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktivierende Teilchen entweder mindestens eines der Metalle einschließlich Platin, Rhodium, Palladium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Gold und Silber oder dessen Oxid enthält, und wobei der Träger mindestens eines der Metalloxide einschließlich Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid, Cerdioxid, Magnesiumoxid, Zinnoxid und Antimonoxid enthält.
- 15 3. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktivierenden Teilchen:  
erste Metallteilchen mit einer katalytischen Aktivität, und  
zweite Metallteilchen mit einer katalytischen Aktivität, welche an den Oberflächen der ersten Metallteilchen haften, enthalten.
- 20 4. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Metallteilchen einen Teilchendurchmesser besitzen, der größer als der der zweiten Metallteilchen ist, und das Gewichtsverhältnis zwischen den ersten Metallteilchen und den zweiten Metallteilchen ungefähr 6 : 1 beträgt.
- 25 5. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallteilchen Platin enthalten und die zweiten Metallteilchen Rhodium enthalten.
6. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Aluminiumoxid hergestellt ist und die zweiten Metallteilchen Rhodium enthalten.
7. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zur Abgasreinigung ferner einen an der Oberfläche des Trägers haftenden Reaktionsinhibitor besitzt, um die Reaktion zwischen den katalytisch aktivierenden Teilchen und dem Träger zu hemmen.
- 30 8. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsinhibitor mindestens eine der Verbindungen einschließlich Barium, Zirkonium, Lanthan, Neodym, Praseodym und Silicium enthält.
9. Katalysator zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den katalytisch aktivierenden Teilchen und dem Reaktionsinhibitor ungefähr 1 : 50 beträgt.
- 35 10. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung bestehende katalytisch aktivierende Teilchen auf einem Träger getragen werden, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:  
einen ersten Schritt des Aufbringens der katalytisch aktivierenden Teilchen auf den Träger; und  
einen zweiten Schritt des Haftens eines Materials, welches mit dem Material des Trägers identisch oder davon verschieden ist, in einem ein- oder mehrlagigen dünnen Film an die Oberfläche des Trägers, welcher die katalytisch aktivierenden Teilchen trägt.
- 40 11. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Schritt einen Schritt des Regulierens des Teilchendurchmessers der katalytisch aktivierenden Teilchen auf 2 bis 10 nm einschließt.
- 45 12. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Schritt einen Schritt des Beschichtens von 20 bis 90% der Gesamtoberfläche der katalytisch aktivierenden Teilchen mit dem Träger einschließt.
13. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung bestehende katalytisch aktivierende Teilchen auf einem Träger getragen werden, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:  
einen Schritt des Abscheidens/Agglomerierens der katalytisch aktivierenden Teilchen zu einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser; und  
einen Schritt des Ausbildens des Trägers um die katalytisch aktivierenden Teilchen herum.
- 50 14. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung bestehende katalytisch aktivierende Teilchen auf einem Träger getragen werden, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:  
einen Schritt des Ausbildens einer Mizelle, welche die katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, durch Rühren/Mischen einer Mikroemulsion, welche die zu einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser hergestellten katalytisch aktivierenden Teilchen enthält, zu einem oberflächenaktiven Mittel, welches das Trägerelement enthält; und  
einen Schritt des Ausbildens des Trägers, um die katalytisch aktivierenden Teilchen in der Mizelle einzuschließen.
- 55 15. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Abgasreinigung, in welchem aus einem katalytischen Element oder seiner Verbindung bestehende katalytisch aktivierende Teilchen auf einem Träger getragen werden, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:  
einen Schritt des Abscheidens/Agglomerierens der katalytisch aktivierenden Teilchen, welche aus mindestens zwei Elementen einschließlich Platin, Rhodium und Palladium oder Verbindungen der einzelnen Elemente bestehen, zu  
einem vorherbestimmten Teilchendurchmesser; und
- 60 65

# DE 198 04 587 A 1

einen Schritt des Ausbildens des Trägers um die katalytisch aktivierenden Teilchen herum.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -



Fig.1A

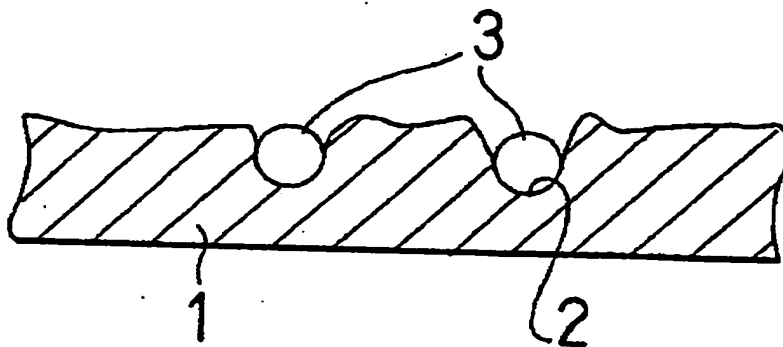


Fig.1B

Stand der Technik

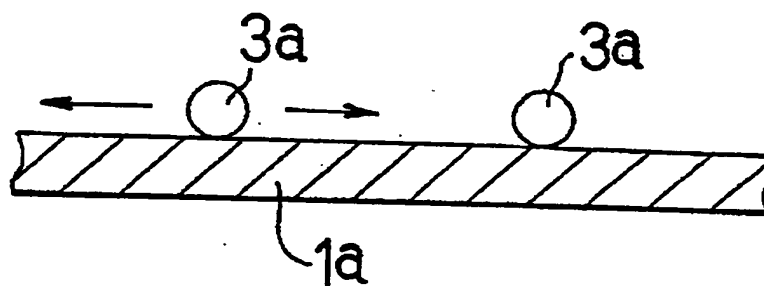


Fig. 2

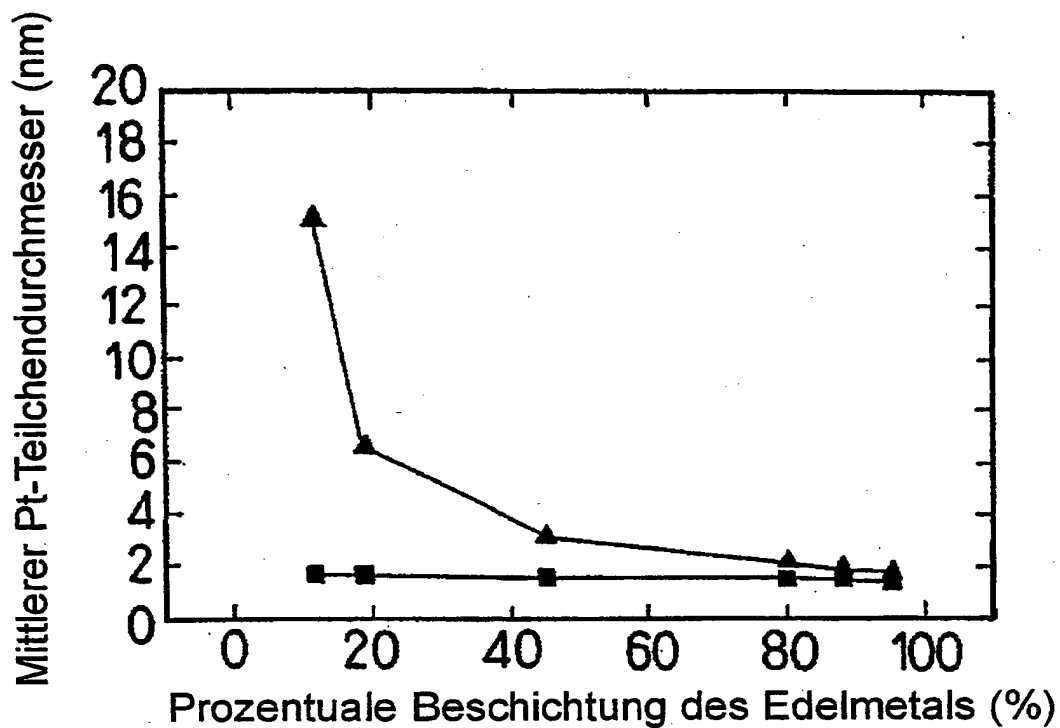


Fig. 3

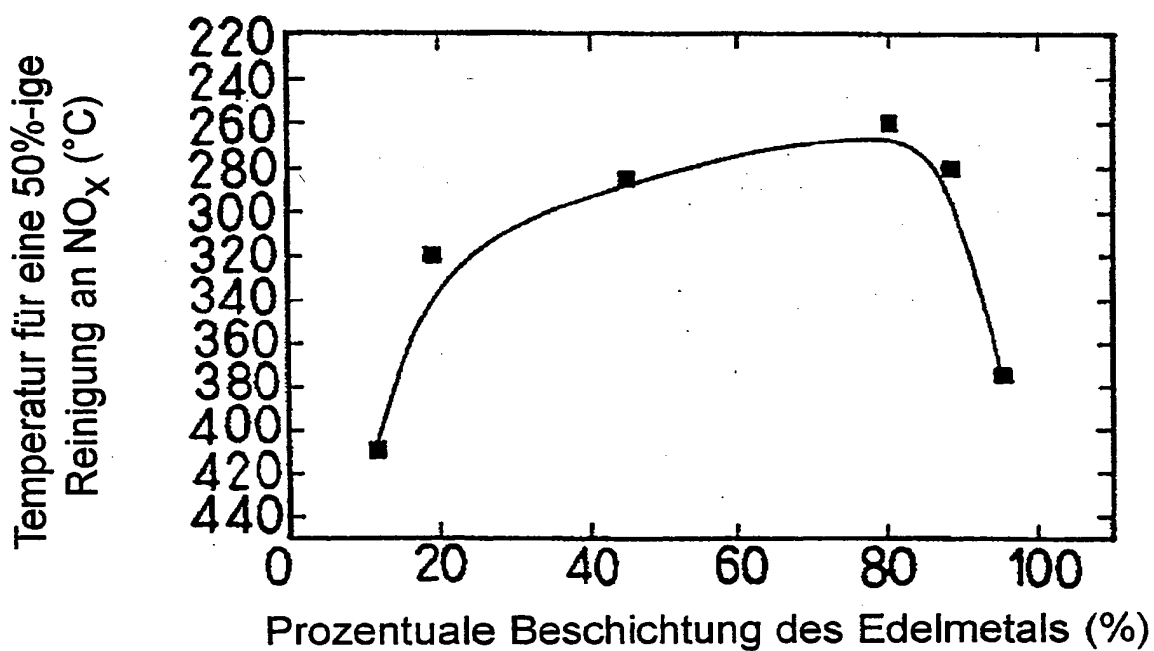


Fig. 4

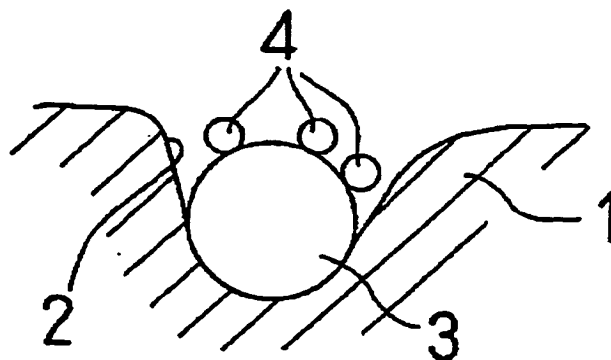


Fig. 5

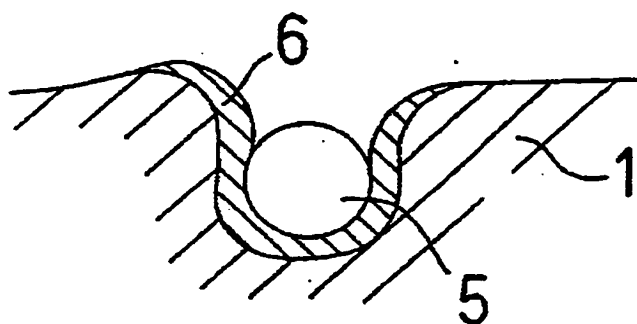


Fig. 6

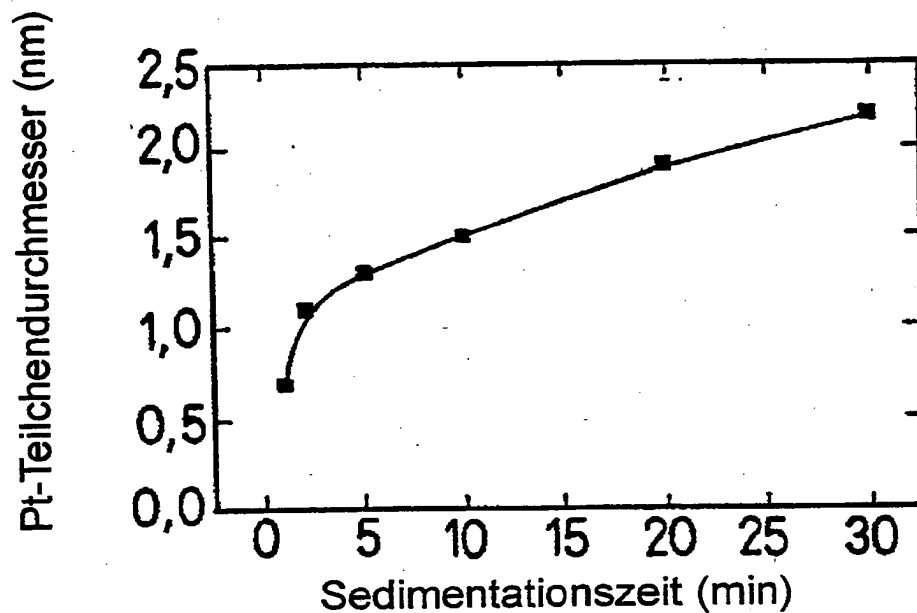


Fig. 7

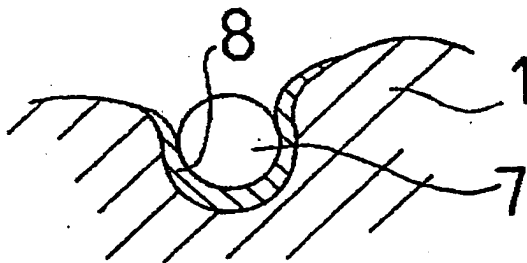


Fig. 8

	Mittlerer Pt-Teilchendurchmesser (nm)			
	Anfang	2 h	12 h	48 h
Imprägnierungsverfahren (Stand der Technik 1)	0,8	15	30	50
Verfahren des Nachbeschichtens mit Aluminiumoxid (Ausführungsform 1)	1,5	2,4	2,5	2,5
Mikroemulsionsverfahren (Ausführungsform 2)	1,5	2,1	2,1	2,1

Fig. 9

	Temperatur für eine 50%-ige Reinigung (°C)		
	Kohlenwasserstoffe	CO	NO <sub>x</sub>
Imprägnierungsverfahren (Stand der Technik 1)	345	324	355
Verfahren des Nachbeschichtens mit Aluminiumoxid (Ausführungsform 1)	267	233	256
Mikroemulsionsverfahren (Ausführungsform 2)	275	246	260

Fig. 10

	Temperatur für eine 50%-ige Reinigung (°C)		
	Kohlenwasserstoffe	CO	NO <sub>x</sub>
Stand der Technik 2	242	218	243
Stand der Technik 3 (Pt 1,2 g/l; Rh 0,4 g/l)	221	206	212
Ausführungsform 3	209	191	196
Ausführungsform 4	201	187	190
Vergleich 1	250	221	256
Vergleich 2	245	222	242

**Fig. 11**

	Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (°C)
Stand der Technik 4	245
Stand der Technik 5 Pd-Beladung 5 g/l	190
Ausführungsform 7	194

**Fig. 12**

	Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (°C)
Stand der Technik 4	304
Stand der Technik 6 Ba-Beladung (30 Gew.-%)	246
Ausführungsform 7	245
Ausführungsform 8	212

**Fig. 13**

	Temperatur für eine 50%-ige Reinigung an NO (°C)
Ausführungsform 9	295
Ausführungsform 10	256